

L4 ANSWER 4 OF 4 CA COPYRIGHT 2001 ACS

AN 96:180289 CA
TI Structural effect in cross conjugative systems. IV. Properties of
 α -carboxyphenylpolyenic cyanides and the quantum chemical
calculation of orbital energy and bond order
AU Liang, Desheng; Lai, Chugen; Chiang, Mingchien
CS Inst. Chem., Acad. Sin., Shanghai, Peop. Rep. China
SO Fenzi Kexue Xuebao (1981), 1(1), 17-30
CODEN: FKXUDX
DT Journal
LA Chinese
AB all-trans-Ph(CH:CH)nCH:C(CN)CO₂H (I) are prep'd. and their UV and mass
spectra are obs'd. The MO, π -energy differences, and π -bond orders
of I are calcd. by CNDO/2. The properties of I are correctly calcd. by
using the extended form of the homologous equation for the corresponding
linear conjugated system (ω -phenylpolyenic nitriles) with an
 α -CO₂H group substituent. Cross-conjugated systems may be generally
treated by allowing 1 of the 2 branches to become the terminal group of a
linear conjugated system while the other branch becomes the substituent.

=> S 79869-67-3/rn
1 79869-67-3
0 79869-67-3D
L5 1 79869-67-3/RN
(79869-67-3 (NOTL) 79869-67-3D)

=> d 15 bib ab

三岔共轭体系中的结构效应IV

α -羧基苯多烯类化合物的性能及其量化计算

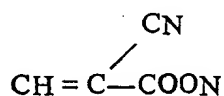
梁德声 赖柱根 蒋明谦

(中国科学院化学研究所)

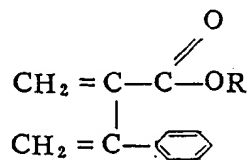
提 要

本文合成了一系列的三岔共轭体系 α -羧基苯多烯腈, 测定了它们的紫外光谱和质谱, 并用 CNDO/2 方法计算其分子轨道能级、能级差量以及 π 键键级。在此基础上, 区分了三岔共轭体系的基干结构和支链、端基和代基。这样, 三岔共轭体系的分子结构与性能间的定量关系, 就可以用相应线型体系的同系方程式来定量描述。

三岔共轭体系是由三个共轭基团或三个共轭键通过一个原子或基团联结起来的分子。最简单的三岔共轭体系, 如(I), 只有一个三岔点, 叫一元三岔体系。有两个三岔点的, 如(II), 叫二元三岔体系, 还有三个三岔点的三元三岔体系等^[1]。



(I)



(II)

三岔共轭体系比线型共轭体系复杂, 它受到各组分基团本身的结构条件以及它们之间的结合方式的限制。本文以 α -羧基苯多烯腈体系为例, 测定了它们的紫外光谱和质谱, 并用 CNDO/2 方法计算其分子轨道能级, 能级差量以及 π 键键级。在此基础上, 区分了三岔共轭体系的基干结构和支链, 端基和代基, 从而定量地区分各类基团的结构效应。

一、 π 键级的大小

在三岔共轭分子中, 以单键的形式与三岔点相连的共轭基团有两个, 可以通过它们的 π 键级的大小来判别三岔体系的基干结构。

首先选用苯甲醛、苯甲酮、苯甲酯、苯甲酸作为模型化合物, 测其紫外光谱的最大吸收 λ_{max} 。采用 CNDO/2 计算方法, 使得到的最高占有轨道和最低空轨道之能级差 ΔE_x 与 λ_{max} 顺序相一致, 并算出 π 键级 P (参数参照 Pople 标准数据和 X 光数据^{[2], [3]}, 见表1b), 结果列于表 1a。

众所周知, 在共轭同系物 $A - (CH = CH)_n - B$ 中随共轭链单位数 n 的增加, 分子共轭效应增大, 其紫外光谱最大吸收 λ_{max} 向红移。从表 1a 看出, 由苯甲酸到苯甲醛, ΔE_x 减小, λ_{max} 向红移, 即分子的共轭效应逐次增大, 而苯环与基团相连之单键的 π 键级却依次减小。因此在这些化合物中可以推出: 当比较长度相同 (n 相等), 而基团强度不同的共轭体系时, 如果所连的基团吸电子能力大, 连接基团之单键的 π 键级就较小, 而吸电子能力较弱的, 单键的 π 键级较大。这种情况与共轭链增长, π 键级增大的情况相反。

对于苯多烯腈和苯多烯酸系列各化合物, 同样用 CNDO/2 方法计算其 P_{C-X} (X 为共轭基团), 测其 λ_{max} , 结果见表 2:

表1a 苯衍生物的键 π 级 P , ΔE_x 和 λ_{max}

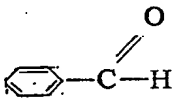
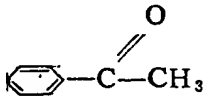
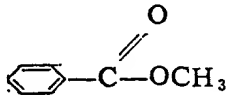
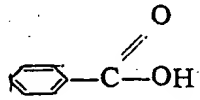
化 合 物	π 键级	ΔE_x (原子单位)	λ_{max} (nm)	文献[4]
	P_{C-C-H} 0.2826	0.5776	E 244	V—39
	P_{C-C-CH_3} 0.2842	0.5785	E 242	V—136
	$P_{C-C-OCH_3}$ 0.2858	0.5818	E 230	VII—90
	P_{C-C-OH} 0.2861	0.5846	E 228	III—99

表1b 各化合物的几何参数^[2-3]

化 合 物	几 何 参 数
苯 甲 酸	
苯 甲 酯	
苯 甲 酮	
苯 甲 醛	

表1b (续)

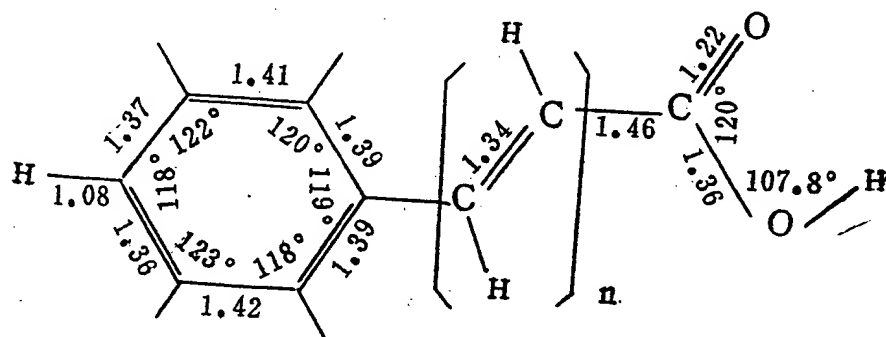
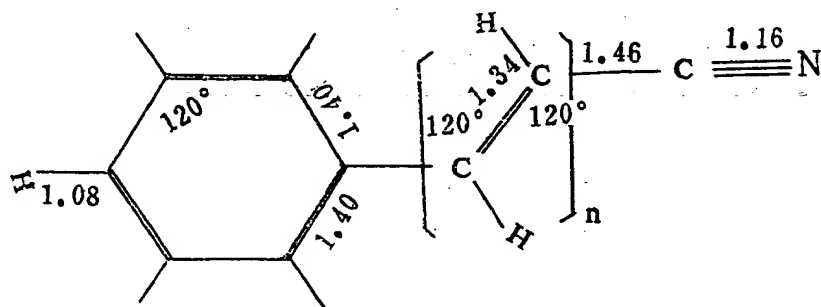
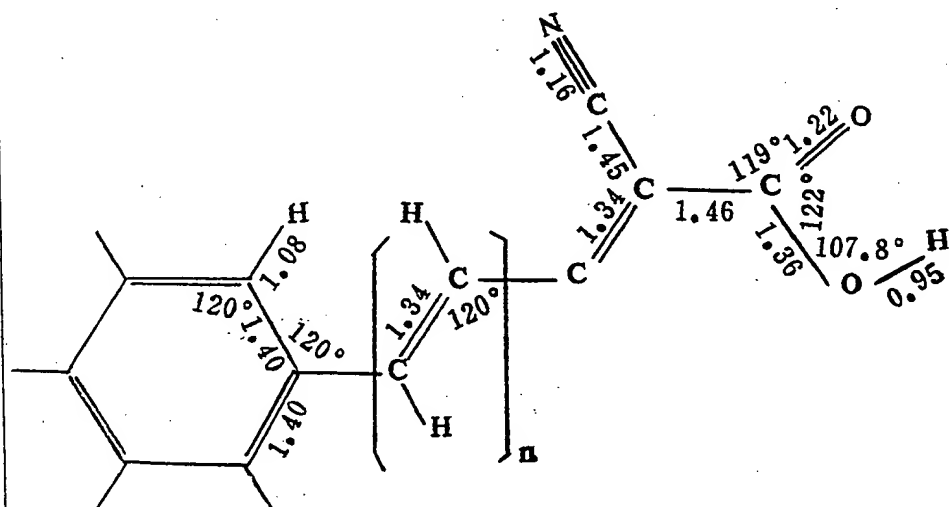

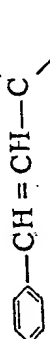
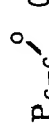


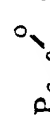

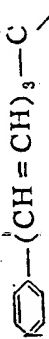
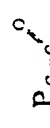

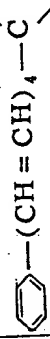
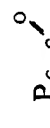
苯
多
烯
酸苯
多
烯
腈 α -
|
羧
基
苯
多
烯
腈

表2 苯多烯晴，酸系列的 π 键级及 $\lambda_{max}(nm)$

表2 苯多烯晴，酸系列的 π 键级及 λ_{max} (nm)							
化 合 物	π 键 级		λ_{max} (nm)	化 合 物	π 键 级		λ_{max} (nm)
	π 键	键 级			π 键	键 级	
	P_{C-CN}	0.2907	E 273*		 0.3120	E 270	
	P_{C-CN}	0.2925	E 308		 0.3150	E 302	
	P_{C-CN}	0.2930	E 336		 0.3160	E 330	
	P_{C-CN}	0.2934			 0.3163	E 353.5	

*文献值[40]

从表2看出, 比较 n 相等的任何两个化合物的 λ_{max} 和 P_{C-X} 时, 同样可得到与共轭基团相连之单键的 π 键级较小, 其相应的 λ_{max} 向红移, 分子的共轭效应较大的结果。

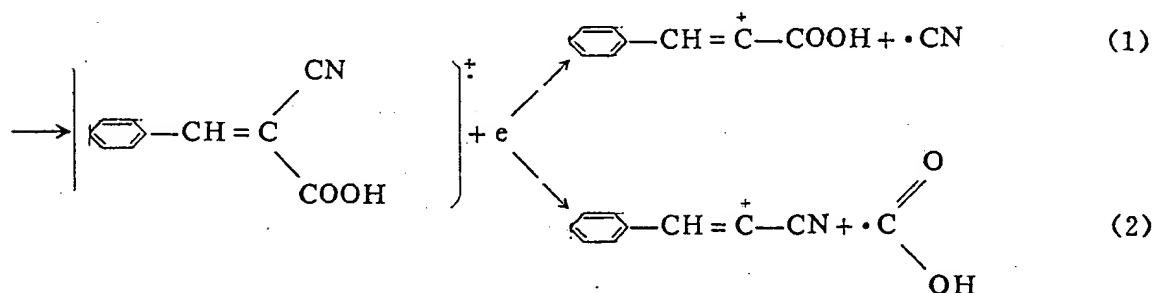
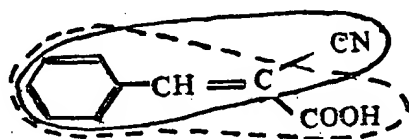
现用上述结果去判别 α -羧基苯多烯腈类三岔共轭体系中那个共轭基团与母体形成较强共轭体系, 只要用 CNDO/2 方法计算与共轭基团相连之单键的 π 键级, 较小者所对应的共轭基团与母体形成较强的共轭体系, 它们组成该分子的基干结构。计算结果表明 $P_{C-CN} < P_{C-COOH}$ (见表3)。因此在 α -羧基苯多烯腈三岔系列中, CN基为端基, $-COOH$ 基为代基, 相应的线型共轭体系苯多烯腈为基干结构。

表3 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ 系列的 π 键级和 λ_{max}

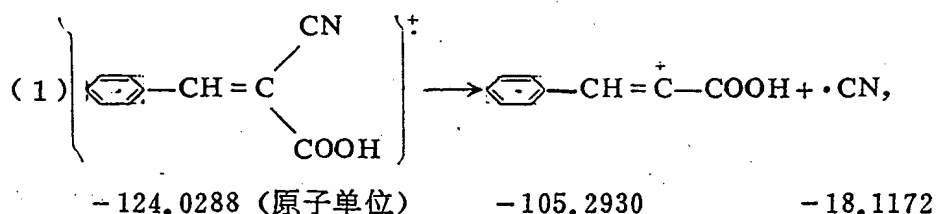
化 合 物	π 键	$\lambda_{max} (nm)$
	键 级	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	$\begin{cases} P_{C-CN} & 0.2778 \\ P_{C-COOH} & 0.3004 \end{cases}$	E 290
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	$\begin{cases} P_{C-CN} & 0.2771 \\ P_{C-COOH} & 0.3019 \end{cases}$	E 326
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	$\begin{cases} P_{C-CN} & 0.2782 \\ P_{C-COOH} & 0.3032 \end{cases}$	E 354
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	$\begin{cases} P_{C-CN} & 0.2783 \\ P_{C-COOH} & 0.3036 \end{cases}$	E 380

二、分支基团断裂难易

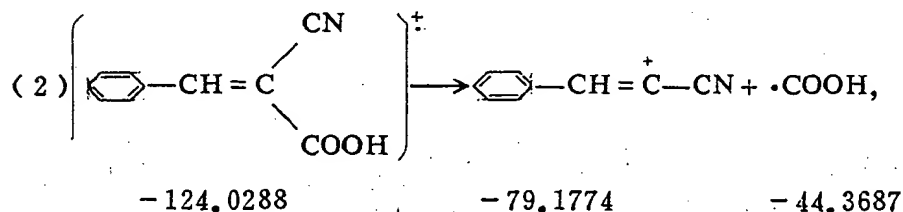
三岔点以单键形式与两个共轭基团相连, 可以利用这两个单键断裂的难易来判别三岔共轭体系的基干结构。例如三岔共轭化合物 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})\text{CN}$, 它的断裂反应有如下可能的方式:



究竟是 $\cdot\text{CN}$ 还是 $\cdot\text{COOH}$ 容易断裂出来, 主要决定于断裂反应(1)和(2)那个容易进行, 根据 H. Nakashima 等人提出的观点^[5], 断裂反应是否容易进行, 主要决定于反应前后体系能量的变化, 即断裂反应后各断裂碎片的总能量与反应前原料分子离子的总能量之差 ΔH 的大小。 ΔH 越小, 断裂反应越容易进行, 否则相反。我们用 CNDO/2 方法计算上述两个断裂方式的 ΔH 值, 结果如下:



$$\Delta H_1 = [(-105.2930) + (-18.1172)] - (-124.0288) = 0.6186;$$



$$\Delta H_2 = [(-79.1774) + (-44.3687)] - (-124.0288) = 0.4827.$$

上述计算结果表明 $\Delta H_1 > \Delta H_2$, 所以(2)式断裂反应较易进行, 即 $-\text{COOH}$ 比 $-\text{CN}$ 易断开, 亦即 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})\text{CN}$ 所对应的线型共轭化合物苯丙烯腈(I)比苯丙烯酸(II)稳定, (I)中的共轭效应比(II)中的强。所以(I)应是 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})\text{CN}$ 的基干结构。质谱实验结果与上述理论计算相符。 $-\text{COOH}$ 断开后余下的碎片是强度最大的(表4)。

表4 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ 系列化合物的质谱

化 合 物	分子离子 (m/e)	主要碎片 (m/e) 及绝对峰高 (cm)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	173	172(1.10), 147(0.40), 129*(4.80), 128(1.70), 103(1.10), 102(2.50), 77(1.00), 51(1.30).
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	199	171(1.61), 155(4.30), 154*(4.90), 128(1.50), 127(3.30), 115(1.50), 102(0.4), 91(0.30), 77(0.60), 51(0.40).
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	225	207(0.60), 181(1.61), 180*(4.90), 171(0.90), 154(2.90), 153(3.20), 128(2.20), 127(2.30), 115(2.50), 103(0.40), 102(0.90), 91(1.30), 77(1.80), 63(0.70), 51(1.20).
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	251	233(0.50), 232(0.90), 207(2.70), 206*(4.90), 179(1.80), 178(2.10), 166(1.30), 165(2.30), 154(1.50), 153(1.10), 141(2.20), 128(3.00), 115(4.80), 103(0.80), 102(1.30), 91(4.20), 77(2.60), 65(1.10), 63(1.00), 51(1.50).









* 是—COOH 断开后余下碎片

三、道轨能级差的大小

分子的最高占有轨道与最低空轨道之间能差 ΔE_r , 在三岔共轭体系所对应的线型共轭体系中大小不同, 这种差异可以用来判别三岔体系的基干结构。例如, 对三岔体系 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})\text{CN}$ 所对应的线型共轭体系 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CN}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$, 用 CNDO/2 方法计算它们的 ΔE_r , 并测定 λ_{max} , 结果见表 5。

从表 5 看出, $\Delta E_1 < \Delta E_1^*$, $\Delta E_2 < \Delta E_2^*$, $\Delta E_3 < \Delta E_3^*$, $\Delta E_4 < \Delta E_4^*$ 。众所周知, 在共轭分子中, ΔE_r 越小共轭效应越大, 因此 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CN}$ 体系的共轭效应比 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ 体系大, 所以 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})\text{CN}$ 体系的基干结构为苯多烯腈。紫外光谱的实验结果与上述的理论计算相符, $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CN}$ 系列各化合物的 λ_{max} 比相应的 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ 系列各化合物的 λ_{max} 长。

表 5 苯多烯晴和酸的 ΔE_r 和 λ_{max}

化 合 物	ΔE_r (原子单位)	λ_{max} (nm)
 —CH=CH—CN	$\Delta E_1 = 0.5103$	E 273
 —(CH=CH) ₂ —CN	$\Delta E_2 = 0.4636$	E 308
 —(CH=CH) ₃ —CN	$\Delta E_3 = 0.4324$	E 336
 —(CH=CH) ₄ —CN	$\Delta E_4 = 0.4107$	
 —CH=CH—COOH	$\Delta E_1^* = 0.5128$	E 270
 —(CH=CH) ₂ —COOH	$\Delta E_2^* = 0.4650$	E 302
 —(CH=CH) ₃ —COOH	$\Delta E_3^* = 0.4327$	E 330
 —(CH=CH) ₄ —COOH	$\Delta E_4^* = 0.4105$	E 353.5

四、同系直线的斜率和截距大小

三岔共轭体系与相应线型体系的同系直线, 在斜率和截距上都有所不同, 据此可以判别哪个线型共轭体系是基干结构。如 $C_6H_5-(CH=CH)_n-CH=C(COO)CN$ 所对应的线型共轭体系 $C_6H_5-(CH=CH)_n-CN$ 和 $C_6H_5-(CH=CH)_n-COOH$, 它们的同系直线的同系直线的斜率和截距见表

6 和图 1。从图 1 看出, $C_6H_5-(CH=CH)_n-CN$ 的同系直线的斜率 (绝对值) 和截距比 $C_6H_5-(CH=CH)_n-COOH$ 小。然后分别把它们作为基干结构, 推求出同系直线方程 $y = a + b\left(\frac{1}{a}\right)^{2/(N+S)}$ 和位置

效应参数 $K_i = \frac{j-1}{j-3}^{(6-8)}$, 定

量计算 $C_6H_5-(CH=CH)_n-CH=C(COOH)CN$ 系列各化合物的 λ_{max} 值^[1], 列于表 7。

从表 7 看出, 当以同系直线的斜率和截距小的 $C_6H_5-(CH=CH)_n-CN$ 体系作为基干结构时, $C_6H_5-(CH=CH)_n-CH=C(COOH)CN$ 系列各化合物 λ_{max} 的计算值比较接近实验值。因此可认为同系

直线的斜率和截距小的线型共轭体系, 它的共轭效应大, 是该三岔共轭体系的基干结构。

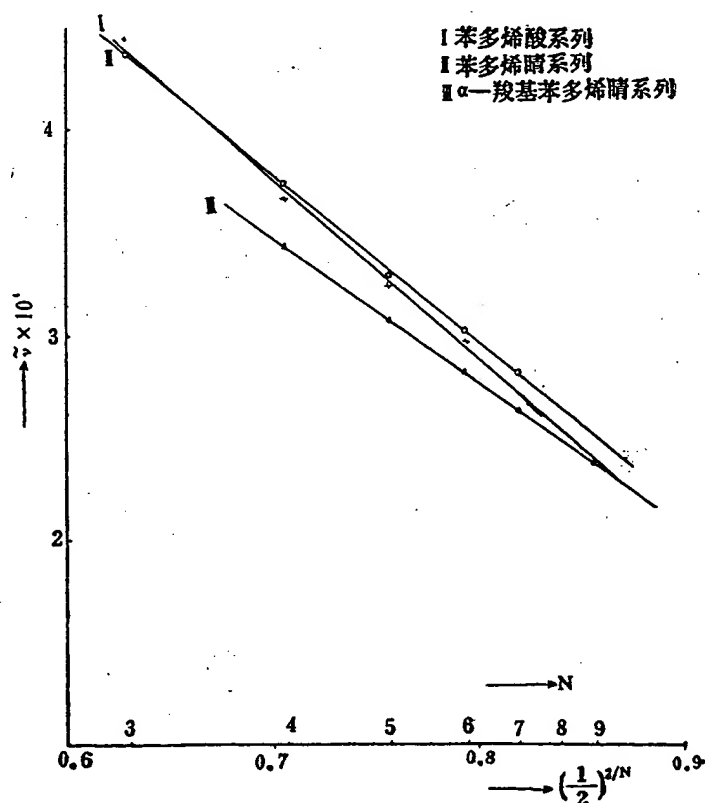


图1 三岔和对应的线型共轭体系的同系直线

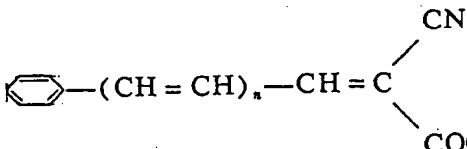
表6 三岔和线型系列的电子吸收光谱

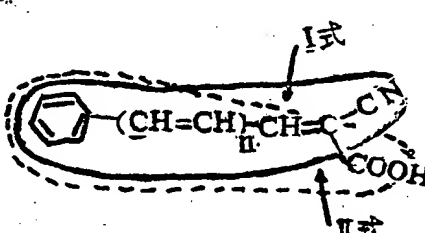
系 列	项 目	λ_{max}		文 献 值 (nm)	资 料 来 源 [4]	图
		nm (loge)	$\tilde{\nu} \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$			
	$n=0$	E 228	4.09	4.385	E 228(4.06)	I
	1	E 270	4.27	3.704	E 273(4.32)	
	2	E 302	4.21	3.311	E 307(4.56)	
	3	E 330	4.14	3.030	E 335(4.64)	
	4	E 353.5	4.38	2.829		
	$n=0$	E 225	4.08	4.444	E 225(4.10)	II
	1			3.663*	E 273(4.36)	
	2	E 308	4.50	3.246		
	3	E 336	4.01	2.976		
	$n=0$	E 290	4.26	3.448		III
	1	E 326	4.19	3.067		
	2	E 354	4.66	2.825		
	3	E 380	4.00	2.631		
	5	E 422	3.86	2.370		

*文献值 273nm 的对应值

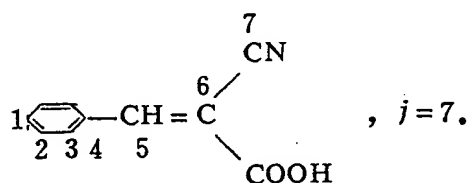
$$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH} \text{ 体系的同系线性方程: } 10^{-4}\tilde{\nu} = 9.508 - 8.164\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{2}{N+5}}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CN} \text{ 体系的同系线性方程: } 10^{-4}\tilde{\nu} = 10.185 - 9.135\left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{2}{N+5}}$$

表7  的电子吸收光谱

化 合 物	n	基本结构式	N + S _i ¹⁾	λ _{max} , nm		Δλ _{max} (nm)
				计算值	实验值	
	0	I 式	4.446	286	E 290(log4.26)	+4
		II 式	4.517	286	" " "	+4
	1	I 式	5.375	320	E 326(log4.19)	+6
		II 式	5.434	313	" " "	+13
	2	I 式	6.344	352	E 354(log4.66)	+2
		II 式	6.399	341	" " "	+13
	3	I 式	7.327	381	E 380(log4.03)	-1
		II 式	7.379	365	" " "	+15
	5	I 式	9.309	432	E 422(log3.86)	-10
		II 式	9.359	405	" " "	+17

1) $S_i = K_i S_0$, i —位置顺序数, 按如下规定:



按上述各种方法判断, 三岔共轭体系的基本干结构就不难区分出来。这样, 构成三岔共轭体系的共轭基团, 它们互相之间的共轭效应大小也可以判别。在分子共轭基干结构两端的共轭基团是起端基作用, 它们之间出现明显的共轭效应。而排除于分子共轭基干结构以外的共轭基团, 只能起代基的作用。因此, 三岔共轭体系的分子结构与性能之间的定量关系就可以用相应线型体系的同系方程式来定量描述。

实 验

(一) $C_6H_5-(CH=CH)-CH=C(COOH)CN$ 系列的制备

利用芳香多烯醛 C_6H_5-CHO , $C_6H_5-(CH=CH)_2-CHO$, $C_6H_5-(CH=CH)_3-CHO$ 和 $C_6H_5-(CH=CH)_5-CHO$ 分别与氰代乙酸在缩合剂冰醋酸存在下, 沸腾回流进行缩合^[9], 然后用冰醋酸重结晶两次, 分别得纯产品:

1. $C_6H_5-CH=C(COOH)CN$ $m.p$ 181—183°C, 文献值^[10] 183°C. 质谱: 分子离子峰 m/e 173(0.80), 主要碎片和绝对峰高 (cm): m/e 172(1.10), 147(0.40), 129(4.80), 128(1.70), 103(1.10), 102(2.50), 77(1.10), 51(1.30) (质谱测定都在英国 MS—50 仪器进行); 紫外吸收峰: 290nm(log4.26); 溶剂乙醇 (紫外测定都在日立 340 仪器进行).

2. $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOH)CN$ $m.p$ 210—212°C, 文献值^[9] 212°C. 质谱: 分子离子峰 m/e 199(3.00), 主要碎片: m/e 171(1.61), 155(4.30), 154(4.90), 128(1.50), 127(3.30), 115(1.50), 102(0.4), 91(0.30), 77(0.60), 51(0.40); 紫外吸收峰: 326nm(log4.19); 溶剂乙醇.

3. $C_6H_5-(CH=CH)_2-CH=C(COOH)CN$ $m.p$ 225—226°C, 文献值^[9] 227—228°C. 质谱: 分子离子峰 m/e 225(3.50), 主要碎片: 207(0.60), 181(1.61), 180(4.90), 171(0.90), 154(2.90), 153(3.320), 128(2.20), 127(2.30), 115(2.50), 103(0.40), 102(0.90), 91(1.30), 77(1.80), 63(0.70), 51(1.20); 紫外吸收峰: 354nm(log4.66); 溶剂乙醇.

4. $C_6H_5-(CH=CH)_3-CH=C(COOH)CN$ 加热到 228°C 开始分解, 有气体放出. 质谱: 分子离子峰 m/e 251(4.40), 表明是 $C_6H_5-(CH=CH)_3-CH=C(COOH)CN$, 主要碎片: 233(0.50), 232(0.90), 207(2.70), 206(4.90), 179(1.80), 178(2.10), 166(1.30), 165(2.30), 154(1.50), 153(1.10), 141(2.20), 128(3.00), 115(4.80), 103(0.80), 102(1.30), 91(4.20), 77(2.60), 65(1.10), 63(1.00), 51(1.50). 元素分析, 理论值: N: 5.58%, C: 76.49%, H: 5.18%; 实验值: N: 5.38%, C: 76.15%, H: 5.30; 紫外吸收峰: 380nm(log4.03); 溶剂乙醇.

5. $C_6H_5-(CH=CH)_5-CH=C(COOH)CN$ 质谱测定没有出现分子离子峰, 主要碎片: 260(1.20), 259(4.80), 205(1.10), 180(1.70), 179(2.70), 166(0.90), 165(2.20), 154(2.20), 153(1.00), 141(1.90), 128(1.70), 115(2.40), 103(0.50), 102(0.55), 91(3.60), 77(1.20), 65(0.60), 51(0.70), 紫外吸收峰: 422nm(log3.86); 溶剂乙醇. 元素分析结果, 理论值: N: 4.50%, C: 78.68%, H: 5.57%; 实验值: N: 4.21%, C: 77.17%, H: 5.08%.

(二) $C_6H_5-(CH=CH)_n-CN$ 系列的制备

除 C_6H_5-CN 是商品经提纯备用以外, 其余是在实验室制备. 方法: 利用 α -羧基苯多烯腈 $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOH)CN$ 和 $C_6H_5-(CH=CH)_2-CH=C(COOH)CN$ 分别与天然铜加热脱羧^[9]经提纯分别得产品:

1. $C_6H_5-(CH=CH)_2-CN$ 159—161°C/11mm, 文献值^[9] 158—160°C/11mm. 质谱: 分子离子峰 m/e 155(4.80), 主要碎片, 154(4.30), 128(1.90), 127(2.50), 115(2.40), 102(0.40); 91(0.20), 77(0.80), 51(0.70). 紫外吸收峰: 308nm(log4.50); 溶剂乙醇.

2. $C_6H_5-(CH=CH)_3-CN$ $m.p$ 103—106°C, 文献值^[9] 103—107°C. 质谱: 分子离子峰 m/e 181(3.70), 主要碎片: 180(4.50), 154(1.00), 153(1.50), 141(0.50), 128(0.80), 115(1.00), 102(0.30), 91(0.80), 77(0.70), 63(0.30), 51(0.50). 紫外吸收峰: 336nm(log4.01), 溶剂乙醇.

(三) $C_6H_5-(CH=CH)_n-COOH$ 系列制备

除 C_6H_5-COOH 和 $C_6H_5-CH=CH-COOH$ 是商品经提纯备用外, 其余是在实验室制备. 方法: 利用芳香共轭多烯醛; $C_6H_5-CH=CH-CHO$, $C_6H_5-(CH=CH)_2-CHO$ 和 $C_6H_5-(CH=CH)_3-CHO$ 分别与丙二酸在吡啶和少许六氢吡啶存在下进行缩合, 然后脱羧^[13], 经提纯分别制得产品:

1. $C_6H_5-(CH=CH)_2-COOH$ $m.p$ 166—167°C, 文献值^[11] 165—166°C. 质谱: 分子离子峰 m/e 174(1.90), 主要碎片: 129(4.80), 115(0.40), 102(0.34), 91(0.23), 77(0.50), 64(0.40), 51(0.60), 紫外吸收峰: 302nm(log4.21), 241nm(log3.60), 226nm(3.72). 溶剂乙醇.

2. $C_6H_5-(CH=CH)_3-COOH$ $m.p$ 189—190°C, 文献值^[12] 189—190°C. 质谱: 分子离子峰 m/e 200(2.70), 主要碎片: 181(0.70), 155(4.80), 141(0.50), 129(0.70), 128(1.30), 115(1.30), 103(0.20), 102(0.30), 91(1.10), 77(1.00), 65(0.30), 51(0.40), 紫外吸收峰: 330nm(log4.15), 346nm(log4.04), 316nm(log4.04), 280nm(log3.43), 242nm(log3.52). 溶剂乙醇.

3. $C_6H_5-(CH=CH)_4-COOH$ $m.p$ 213—214°C, 文献值^[13] 213—214°C. 质谱: 分子离子峰 m/e 226(4.80), 主要碎片: 181(4.30), 166(2.50), 165(2.50), 155(0.50), 154(1.30), 141(1.50), 129(0.70), 128(1.20), 115(1.90), 103(1.20), 91(3.00), 77(1.60), 51(0.60). 紫外吸收峰: 353.5nm(log4.38), 370nm(log4.32), 338nm(log4.25), 266nm(log3.78), 248nm(log3.79). 溶剂乙醇.

参 考 文 献

- [1] 戴萃辰, 蒋明谦, 兰州大学学报, (4) p. 116, (1981).
- [2] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill (1970).
- [3] J. D. H. Donnay and Holon M. Ondik, *Crystal Data, Determinative Table*, third edition, Published Jointly by U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards and the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, U. S. A. (1972).
- [4] M. J. Kamlet et al., *Organic Electronic Spectral Data*, Interscience Publishers, 1—15, (1960—1979).
- [5] H. Nakashima and K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 52, p. 1207, (1979).
- [6] 蒋明谦, 中国科学, (6), p. 546, (1979); *Scientia Sinica*, 20, p. 755, (1979).
- [7] 蒋 明, 中国科学, (1), p. 38, (1978); *Scientia Sinica*, 21, p. 207, (1979).
- [8] 梁德声, 赖柱根, 蒋明谦, 兰州大学学报, (3), p. 54, (1979).
- [9] G. Wittig and R. Kethur, *Ber.*, 69, p. 2078, (1936).
- [10] A. H. Cook, H. M. Bumbury and D. H. Hey, *Dictionary of Organic Compounds*, Fourth Revised and Enlarged Edition; pp. 2—765.
- [11] K. C. Pandge et al., *J. Indian Chem. Soc.*, 24, p. 443, (1947).
- [12] A. Weisters and P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 19, p. 1215, (1966).
- [13] Georg Wittig and Paul Hornberger (Univ. Tübingen, Ger.), *Ann.*, 577, p. 11, (1952).

The Structural Effect in Forked Conjugative Systems IV.

The Properties of α -Carboxyl Phenylpolyenic Cyanides and the Quantum Chemical Calculation of orbital Energy and Bond Order.

Liang Desheng Lai Chugen Chiang Mingchien

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

A homologous series of α -carboxyl phenylpolyenic cyanides has been prepared and their ultraviolet spectra and mass spectra have been determined. The CNDO/2 method has been used to calculate the molecular orbital energies, the π -energy differences and the π -bond orders for this series. The results demonstrate quantitatively that, in a forked conjugative compound, only one of two branches attaching simultaneously to the same trunk of the molecular system becomes a terminal group, while the other one plays the role of a substituent. Hence, by applying an extended form of the homologous equation for the corresponding linear conjugated system, the properties of the forked series may be calculated with satisfactory accuracy.